

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ СТОХАСТИЗИРУЮЩЕГО ФОНА

М. М. Концов\*

Отдел инженерной химии института физики  
Будапештского технического университета,  
H-1521 Budapest

Поступило: 4 июля 1984 г.

Представлено: проф. д-р Л. ЛАНГ

## Summary

Molecular-dynamic investigation of dense systems in the presence of a stochastic background. — The method of molecular dynamics is widely used now to investigate different tasks of the physics of liquid state. The principle of the method is based on numerical solving of the set of Newton equations. But it is well known that these equations are reversible in time. To eliminate the contradictions between microscopic reversibility and macroscopic irreversibility a set of equations with random forces is used.

## Введение

В настоящее время для решения широкого класса задач физики плотного состояния эффективно используется метод молекулярной динамики, который на основе потенциала межмолекулярного взаимодействия позволяет получить практически полную информацию о системе, состоящей из  $N$  частиц. Применение метода перспективно как для изучения обычных газов, жидкостей и твердых тел, так и для исследования специальных задач (метастабильное состояние вещества, фазовые переходы, тонкие пленки и т. д.). Погрешности молекулярно-динамических расчетов незначительны и, как правило, легко оцениваются. Хорошее согласование с экспериментальными данными можно достичь при использовании сравнительно малого числа частиц ( $N \sim 10^2 \div 10^3$ ).

При реализации метода на ЭВМ численно решается система уравнений движения взаимодействующих частиц. Эти уравнения обратимы во времени, что находится в противоречии с экспериментально наблюдаемыми фактами, в частности, со вторым началом термодина-

\* Кафедра инженерной теплофизики Одесского технологического института холодильной промышленности

мики. С целью сглаживания противоречия между микроскопической обратимостью и макроскопической необратимостью, в настоящей статье используются модифицированные уравнения движения, заключающие в себе случайные взаимодействия.

### Методика молекулярно-динамических расчетов

Метод молекулярной динамики основан на численном решении системы дифференциальных уравнений движения частиц [1]

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d\vec{v}_i}{dt} &= - \frac{\partial u}{\partial \vec{r}_i}, \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \vec{v}_i, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\vec{r}_i$  и  $\vec{v}_i$  — координата и скорость  $i$ -той частицы соответственно,

$m$  — масса частиц,

$t$  — время,

$u$  — потенциал межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе расчеты проводились для простого сферически-симметричного потенциала Леннарда-Джонса

$$U \equiv U(\tau) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\tau} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\tau} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где  $\tau$  — расстояние между двумя взаимодействующими частицами,

$\sigma$  и  $\varepsilon$  — потенциальные параметры, которые для аргона равны соответственно 3,405 Å и 119,8 К (в качестве единицы приведения для энергии используется постоянная Больцмана).

Решая численно уравнения (1), можно получить траекторию системы в фазовом пространстве, т.е. импульсы и координаты всех частиц в любой момент времени. Обрабатывая соответствующим образом имеющуюся информацию, легко рассчитать макроскопические свойства.

Для решения системы (1), как для решения любой системы дифференциальных уравнений, необходимо задать начальные и граничные условия. В начальный момент времени частицы располагались в узлах кубической гранецентрированной решетки. Скорости выбирались либо случайным образом с помощью генератора нормально распределенной величины, либо принимались равными по величине и направлению (во втором случае центр масс системы двигался с некоторой

постоянной скоростью, и суммарная сила, действующая на каждую частицу, равнялась нулю).

Для того чтобы молекулярно-динамическая система достаточно надежно моделировала реальное вещество, необходимо, чтобы число частиц было соизмеримо с числом Авогадро. При современном уровне вычислительной техники такое требование выполнить невозможно (расчеты проводятся для нескольких сотен или тысяч частиц). Поэтому для уменьшения влияния граничных эффектов используются периодические граничные условия.  $N$  частиц (в настоящей работе  $N=108$ ) размещаются в кубе, называемом основным образцом, имеющим грань длиной  $L$ . Этот куб со всех сторон окружается 26 кубами, частицы в которых расположены трансляционно-симметрично частицам основного образца. Любая частица взаимодействует не только со своими соседями, но и с частицами из других кубов. Если частица выходит из образца через какую-нибудь грань, то через противоположную грань входит частица с такой же скоростью. Таким образом, молекулярно-динамическая система представляет собой бесконечную среду с трансляционной симметрией, плотность числа частиц которой остается неизменной в процессе всего счета.

Как следует из сказанного выше, в начальный момент времени система находится в неравновесном состоянии. Дальнейшая эволюция является почти полностью детерминированной (с точностью до ошибок численного расчета). При этом заданными являются полная энергия системы

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + \sum_{i < j}^N U(\tau_{ij}) \quad (3)$$

и плотность

$$\rho = \frac{Nm}{L^3}. \quad (4)$$

Эти величины должны сохраняться постоянными в течение времени вследствие периодических граничных условий.

Наблюдаемые значения макроскопических величин вычисляются как средние по времени от соответствующих функций динамических переменных

$$A = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} AA[\bar{\tau}_1(t), \dots, \bar{\tau}_N(t), \bar{v}_1(t), \dots, \bar{v}_N(t)] dt.$$

Поскольку время счета ограничено, усреднение целесообразно проводить после достижения равновесия. Практически во всех выполненных ранее расчетах участок релаксации рассматривался только в качестве способа получения равновесной области. Нет сомнения, что метод молекулярной динамики весьма перспективен для получения

полезной информации о поведении системы в процессе ее эволюции к равновесному состоянию.

При реализации метода удобно ввести безразмерные величины

$$\begin{aligned}\bar{\tau}^* &= \bar{\tau}/\sigma, \\ \bar{v}^* &= \frac{\bar{v}}{(\varepsilon/m)^{1/2}}, \\ t^* &= \frac{t(\varepsilon/m)^{1/2}}{\sigma}\end{aligned}\quad (5)$$

и т.д.

Тогда расчетные выражения для термодинамических свойств леннард-джонсовской системы будут иметь вид

$$\begin{aligned}T^* &= \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{2}{3N} \cdot T^*, \\ P &= \frac{\varepsilon}{3V} P^*, \\ U &= \frac{\varepsilon}{Nm} U^*, \\ \rho &= \frac{m}{\sigma^3} \rho^*,\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}T^* &= \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{(v_i^*)^2}{2} \right\rangle, \\ P^* &= \left\langle \sum_{i=1}^N (v_i^*)^2 + \sum_{i<j}^N \left[ \frac{48}{(\tau_{ij}^*)^{12}} - \frac{24}{(\tau_{ij}^*)^6} \right] \right\rangle, \\ U^* &= \left\langle 4 \sum_{i<j}^N \left[ (\tau_{ij}^*)^{-12} - (\tau_{ij}^*)^{-6} \right] \right\rangle, \\ \rho^* &= \frac{N}{(L^*)^3}.\end{aligned}\quad (7)$$

Для сокращения времени счета предполагалось, что энергия взаимодействия двух частиц равна нулю, если расстояние между ними превышает величину  $R_m$ , которая, в свою очередь, несколько меньше половины длины ребра основного образца:

$$R_m < \frac{L}{2}.$$

В настоящей работе  $R_m^* = 2,5$ .

Такое предположение приводит к необходимости введения соответствующих поправок. Выражения для давления и внутренней энергии однородной изотропной жидкости с использованием радиальной функции распределения можно записать так:

$$P = \frac{NkT}{3V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^{\infty} \frac{dU}{d\tau} g(\tau) \tau^3 d\tau, \quad (8)$$

$$U = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} U g(\tau) \tau^2 d\tau.$$

Учет в методе молекулярной динамики только тех взаимодействий, для которых  $\tau_{ij} < R_m$ , эквивалентен изменению верхнего предела интегрирования в формулах (8). Очевидно, что поправки к вычисляемым термодинамическим свойствам имеют вид

$$\Delta P = - \frac{2\pi N}{3V^2} \int_{R_m}^{\infty} \frac{dU}{d\tau} g(\tau) \tau^3 d\tau, \quad (9)$$

$$\Delta U = \frac{2\pi N^2}{V} \int_{R_m}^{\infty} U g(\tau) \tau^2 d\tau.$$

Если предположить, что  $g(\tau) = 1$  при  $\tau > R_m$  и выполнить интегрирование в формулах (9), можно получить

$$\Delta P^* = \frac{16\pi N^2}{V^*} \left[ \frac{2}{3(R_m^*)^3} - \frac{1}{(R_m^*)^3} \right], \quad (10)$$

$$\Delta U^* = \frac{8\pi N^2}{3V^*} \left[ \frac{1}{3(R_m^*)^9} - \frac{1}{(R_m^*)^3} \right].$$

Пробные расчеты, выполненные для  $R_m^* = 1,8$ , показали, что ошибка, вызванная предположением о том, что радиальная функция распределения тождественно равна единице при расстояниях, больших чем  $R_m$ , составляет менее 0,2%, что значительно меньше погрешности расчета.

### Микроскопическая обратимость и макроскопическая необратимость

При реализации метода молекулярной динамики исследователи обычно утверждают, что в нем отсутствуют стохастические элементы, т.е. поведение молекулярно-динамической системы является полностью детерминированным. Действительно, если в некоторый момент времени произвести замену скоростей частиц на противоположно направленные, то, как следует из уравнений (1), система должна прийти в исходное состояние. Такая ситуация противоречит второму началу термодинамики, которое утверждает о необратимости процессов во времени. Однако вследствие того, что система уравнений движения решается численными методами, неизбежно возникают ошибки в определении скоростей и координат частиц, которые в конечном итоге приводят к возникновению необратимости. В работе [2] был предложен способ определения ошибок в молекулярно-динамических расчетах и рассмотрены количественные характеристики возникающей при этом необратимости. Если обозначить через  $\vec{\tau}_{i1}$  и  $\vec{v}_{i1}$  некоторые начальные значения координат и скоростей частиц, а через  $\vec{\tau}_{i2}$  и  $\vec{v}_{i2}$  значения этих величин в тот же момент времени, полученные путем обращения траектории системы в конечной точке, соответствующей времени  $t/2$ , можно рассчитать функции

$$\Delta v^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{v}_{i2} + \vec{v}_{i1})^2 \right\rangle, \quad (11)$$

$$\Delta \tau^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\tau}_{i2} - \vec{\tau}_{i1})^2 \right\rangle,$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по начальным состояниям.

Функции  $\Delta v^2(t)$  и  $\Delta \tau^2(t)$  позволяют получить количественную информацию об ошибках метода молекулярной динамики, вызванных погрешностями численного решения системы (1). В работах [2, 3] показано, что эти ошибки имеют как систематический, так и стохастический характер. Временная зависимость  $\Delta v^2$  и  $\Delta \tau^2$  имеет четыре характерных участка. На первом участке значения величин  $\Delta v^2$  и  $\Delta \tau^2$  определяются в основном систематическими погрешностями. Однако в дальнейшем специфичность теряется, и поведение этих функций приобретает универсальный характер, указывающий на то, что преобладающими становятся случайные ошибки численного расчета. Так, например, для четвертого

участка выполняются соотношения

$$\Delta v^2(t) = \frac{6kT}{m},$$

$$\Delta \tau^2(t) = 6D(t - t_m),$$
(12)

где  $D$  — коэффициент самодиффузии,

$t_m$  — величина, зависящая от точности расчетной схемы.

Из сказанного выше следует, что вследствие ошибок конечно-разностных схем траектории, получаемые в результате решения уравнений движения (1), не являются, вообще говоря, обратимыми во времени. В работе [2] было сделано предположение, что эти траектории являются на самом деле решением эффективных уравнений молекулярного движения

$$m \frac{d\ddot{v}_i}{dt} = - \frac{\partial U}{\partial \tau_i} + \vec{A}_i(t),$$

$$\frac{d\tau_i}{dt} = -\dot{v}_i + \vec{B}_i(t),$$
(13)

где  $\vec{A}_i$  и  $\vec{B}_i$  — независимые случайные источники.

Введение случайных источников не является искусственным приемом, ставящим цель сгладить противоречие между микроскопической обратимостью во времени уравнений движения и вторым началом термодинамики. В работе [4] рассмотрено, какие физические факторы можно поставить в соответствие стохастическому фону, имеющему место в практических расчетах. В конечном итоге причиной возникновения такого фона является невозможность создания полностью изолированной системы, не обменивающейся энергией или массой с окружением, а также отсутствие детального баланса в процессах обмена между системами, находящимися в термодинамическом равновесии.

При расчете функций  $\Delta v^2(t)$  и  $\Delta \tau^2(t)$  в работе [2] усреднение в формулах (11) выполнялось в равновесной области. Поскольку источником стохастизирующего фона являлись погрешности численного метода, определенные трудности могут возникнуть при определении отдельных вкладов, обусловленных систематическими и случайными ошибками. Непосредственное введение случайного члена в уравнения движения (2) позволяет более четко разграничить случайные и систематические ошибки. Кроме того, несомненный интерес представляет исследование влияния стохастизирующего фона на поведение системы в процессе релаксации к равновесному состоянию. Рассмотрение этих вопросов является целью настоящей работы.

### Молекулярно-динамическое моделирование при наличии случайных сил

Модификация уравнений движения (13) определяется случайными силами, источник которых кратко обсуждался выше. Эти силы вызывают изменение скоростей частиц по сравнению с детерминированным поведением системы. Поэтому, на наш взгляд, нет необходимости введения члена  $\vec{B}_i$  в эффективные уравнения движения. Используемые в данной работе уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d\vec{v}_i}{dt} &= - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} + \vec{f}_i(t), \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \vec{v}_i. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Для получения случайного члена  $\vec{f}_i$  использовался генератор нормально распределенной случайной величины с математическим ожиданием, равным нулю, и дисперсией, равной единице.

При проведении обычных молекулярно-динамических расчетов (т.е. при решении уравнений движения (1) скорости частиц задавались произвольным образом с дальнейшим вычитанием скорости центра масс системы из скорости каждой частицы, координаты центров масс частиц располагались в узлах гранецентрированной кубической решетки. Скорости в начальный момент времени домножались на коэффициент, подобранный таким образом, чтобы кинетическая энергия системы  $T^*$  была равна 335,4. При длине ребра основного образца  $L^* = 5,417$  приведенная плотность системы  $\rho^*$  равнялась 0,6794. Таким образом, начальное состояние соответствовало области плотного газа. Например, для аргона начальные параметры были равны 248 К и 1,142 г/см<sup>3</sup>. Временной интервал при численном интегрировании  $\Delta t^*$  равнялся 0,004627 ( $10^{-14}$  с для аргона). Как показали контрольные расчеты, выполненные с вдвое меньшим значением  $\Delta t^*$ , такой шаг обеспечивает вполне приемлемую точность.

Временная зависимость функций динамических переменных представлена на рис. 1. Характер изменения  $U^*$  не представляет особого интереса, т. к. вследствие периодических граничных условий для энергии системы должно выполняться соотношение

$$H^* = T^* + U^* = \text{const}, \quad (15)$$

и кривая  $U^*(t^*)$  с точностью до ошибок расчета является симметричной кривой  $T^*(t^*)$ . На довольно коротком ( $n \approx 20$ ) начальном участке наблюдается монотонное изменение  $T^*$  и  $P^*$ . Характерным при этом

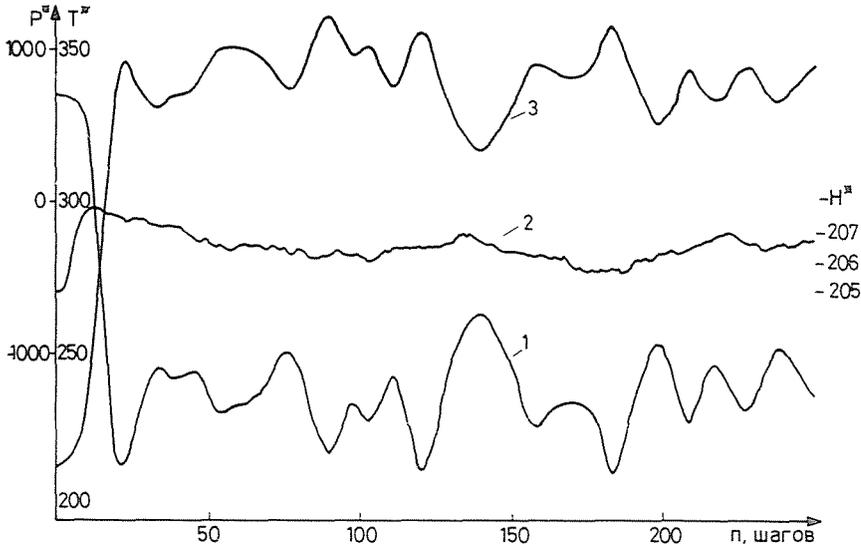


Рис. 1. Временная зависимость функций динамических переменных при использовании обычных уравнений движения  
1 —  $T^*$ , 2 —  $H^*$ , 3 —  $P^*$

является отсутствие флуктуаций. После начального участка функции испытывают колебания около средних значений, которые можно отождествлять с наблюдаемыми макроскопическими величинами температуры и давления. Время релаксации системы к равновесному состоянию соизмеримо с временем затухания равновесных флуктуаций.

Во второй группе расчетов принималось, что скорости всех частиц равны между собой и направлены вдоль оси  $X$ . Суммарная кинетическая энергия системы, как и в предыдущем случае, была равна 335,4. Очевидно, что в начальный момент времени суммарная сила, действующая на каждую частицу, равнялась нулю. Если в качестве уравнений движения использовать уравнения (1), то такая система очень долгое время будет находиться в исходном состоянии. Как показали расчеты, в течение 1000 временных шагов функции динамических переменных оставались постоянными с точностью до последней значащей цифры. Иная ситуация имеет место, если использовать эффективные уравнения движения (14). В этом случае временные зависимости функций динамических переменных, как следует из рис. 2, имеют три характерных участка. На первом участке ( $\sim 150$  временных шагов), как и в случае использования обычных уравнений движения, функции сохраняют почти постоянные значения. На втором участке наблюдается дрейф  $P^*$ ,  $T^*$  и  $U^*$ , но не такой гладкий, как на рис. 1. И, наконец, на третьем участке

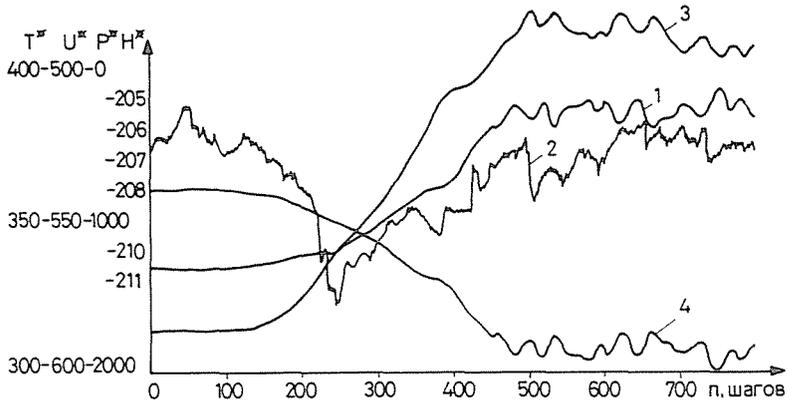


Рис. 2. Временная зависимость функций динамических переменных при использовании эффективных уравнений движения  
1 —  $T^*$ , 2 —  $H^*$ , 3 —  $P^*$ , 4 —  $U^*$

поведение системы аналогично обычным результатам молекулярно-динамических расчетов. На этом этапе не наблюдается ощутимого дрейфа функций динамических переменных, т.е. можно говорить о достижении системой термодинамического равновесия. Особенно четко это можно проследить, изучая поведение функций, определенных следующим образом:

$$A_n = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n+100} A(i \cdot \Delta t). \quad (16)$$

Функции  $A_n$  представляют собой не что иное, как средние значения функций динамических переменных за 100 временных шагов. Из таблицы 1 следует, что отсутствие систематического изменения значений  $A_n$  для различных временных интервалов подтверждает сделанное выше заключение.

Таблица 1

Средние значения функций динамических переменных за 100 временных шагов\*

$n$	$T^*$	$U^*$	$H^*$	$P^*$
500	386,2	-632,8	-246,6	34,3
600	384,3	-629,8	-245,5	43,8
700	387,5	-633,3	-245,8	-94,8
800	385,0	-631,1	-246,1	-114,8
900	389,0	-635,0	-245,9	-18,2

\* В отличие от рис. 1 и рис. 2, данные в табл. 1 приводятся с учетом поправок на обрыв потенциала взаимодействия, вычисленных по формулам (10).

Как следует из рас. 2, в процессе всего счета графики функций  $U^*$  и  $T^*$  симметричны, что свидетельствует о том, что для системы, в которой имеет место стохастизирующий фон, до известной степени справедливо соотношение (15). Однако, сравнивая кривые  $H^*(t^*)$ , изображенные на рис. 1 и рис. 2, можно видеть, что флуктуации полной энергии при наличии случайных сил значительно больше, чем при их отсутствии. Среднеквадратичное отклонение полной энергии в первом случае составляет 2,6, что на порядок выше, чем в обычных расчетах. В то же время наличие стохастизирующего фона практически не сказывается на законе сохранения импульса. В течение всего времени счета (1300 временных шагов) составляющие скорости центра масс по осям  $Y$  и  $Z$  не превышали соответственно 0,012 и 0,020, а по оси  $X$  — 2,49 (проекции начальных скоростей всех частиц на ось  $X$  были равны 2,48). Термодинамическая температура, т.е. среднее значение кинетической энергии без учета кинетической энергии поступательного движения всей системы в целом, после достижения равновесия равнялась 52,3; при этом с хорошей точностью выполнялся закон о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Среднеквадратичное значение случайной силы (усреднение проводилось по частицам и по времени) в равновесной области составило  $\sim 1,6\%$  среднеквадратичной силы, обусловленной взаимодействием частиц. Таким образом, наличие сравнительно небольшого стохастизирующего фона принципиально изменяет траекторию движения рассмотренной молекулярно-динамической системы в фазовом пространстве и дает возможность моделировать реальные процессы, не находящиеся в противоречии со вторым началом термодинамики.

### *Благодарность*

Автор выражает глубокую признательность проф. Л. Ланг, доц. З. Ностициус, доц. Х. Фаркаш и доц. Д. Парлаг за помощь на всех этапах выполнения работы.

### **Резюме**

В работе выполнены молекулярно-динамические расчеты свойств плотных систем с использованием эффективных уравнений молекулярного движения, учитывающих наличие случайных сил.

Показано, что такой подход позволяет сгладить противоречие между микроскопической обратимостью обычных уравнений движения и вторым началом термодинамики. Представлены результаты численных исследований.

### Литература

1. РАНМАН, А.: Correlations in the motion of atoms in liquid argon, Phys. Rev. 136, 2A (1964)
2. НОРМАН Г. Э.: Стохастизирующий фон молекулярной динамики. Уравнения молекулярного движения. Необратимость. Теория жидких и аморфных металлов. Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР (1983)
3. ВАЛУЕВ А. А.—НОРМАН Г. Э.: Методы моделирования стохастической молекулярной динамики. Там же.
4. КАЛЮГИН А. С.—НОРМАН Г. Э.: О физической природе стохастизирующего фона молекулярного движения. Там же.

Михаил Михайлович Концов

СССР, 270058, Одесса, проспект Шевченко 6/10 кв. 13